

## (54) METHOD OF PRODUCING MENTHOL AMINO ACID ESTERS

(11) JP-B-50-2973

(43) Publication Date: January 30, 1975

(19) JP

(21) Appln. No. 45-119920

(22) Filing Date: December 28, 1970

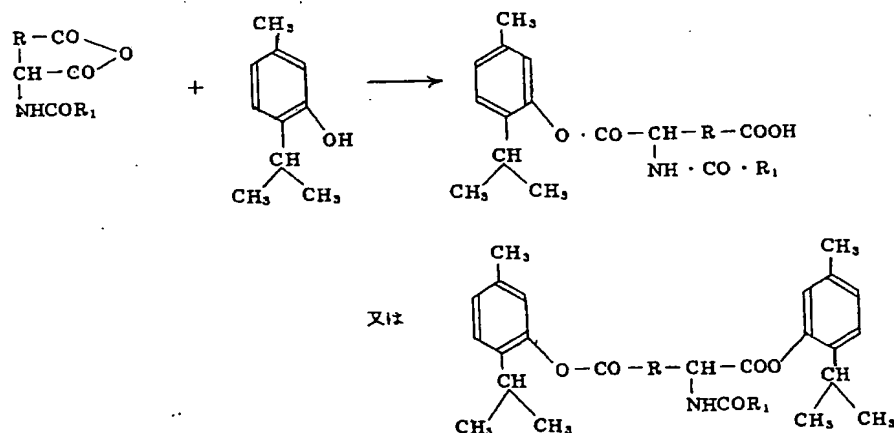
(71) Applicant: KABUSHIKI KAISHA NIHON CHEMICAL

(72) Inventor: EMATA, Yoshinori et al.

[Page 1, upper left column, line 2 to upper right column, line 3, and page 1, upper right column, last line, and a formula]

The present invention relates to a method of producing a N-acyl dibasic amino acid mono-menthol ester or a N-acyl dibasic amino acid di-menthol ester by reacting menthol and a N-acyl amino acid anhydride.

The present invention can be represented by a formula shown below.



(In the formula, R = -CH<sub>2</sub>- or -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, R<sub>1</sub> = C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> hydrocarbon radical)

[Page 1, lower right column, line 4-5]

The reaction temperature is about 100 °C although it is varied depending upon the solvent used therein.

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>.

⑤ 日本分類

⑨ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

C 07 C 103/48 //  
A 61 K 7/46  
B 01 F 17/28  
C 11 B 9/00

16 C 413  
13(9) C 2  
31 F 0

## 特 許 公 報

昭50—2973

⑭ 公告 昭和50年(1975)1月30日

発明の数 1

(全 3 頁)

1

2

## ⑮ メントールアミノ酸エステルの合成法

⑯ 特 願 昭45-119920

⑰ 出 願 昭45(1970)12月28日

⑱ 発 明 者 松松由夫

三鷹市上連雀9の38の16

同 江俣良紀

川崎市小杉陣屋町1の549

⑲ 出 願 人 株式会社日本ケミカル

東京都港区芝5の4の1

⑳ 代 理 人 弁理士 谷山輝雄 外3名

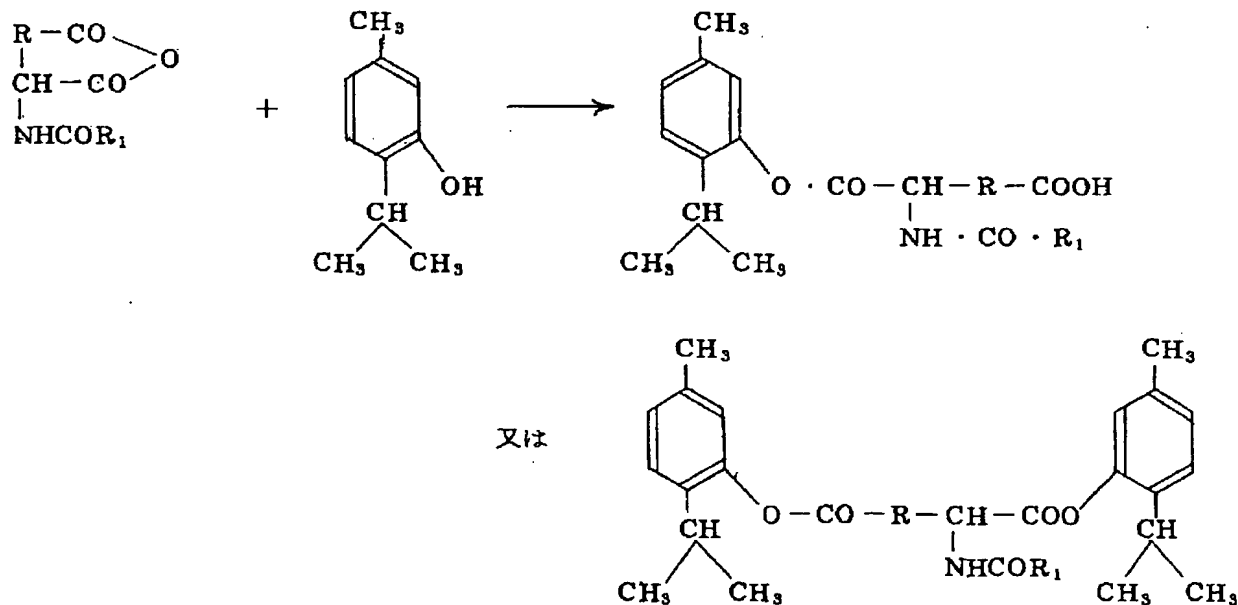
\*水物を作用させてN-アシル二塩基アミノ酸モノ  
又はジメントールエステルの製造法に関するもの  
である。

メントールは近年食品、化粧品等の芳香、清涼  
5 剤の用途が広がりつつあるが、その種類は限られ  
ており、主として香料としての用途のみが取りあ  
げられてきたが、本発明によつて得られるN-ア  
シルアミノ酸モノ又はジメントールエステルは  
文献未記載の新規物質で上記特徴を有し、尚その  
10 すぐれた乳化性から乳化剤を兼ねた添加剤として  
広く用いる事が出来る。

本発明の方法は以下の反応式で表わされる。

## 発明の詳細な説明

本発明はメントールにN-アシルアミノ酸無\*



[ R = -CH<sub>2</sub>-又は-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-  
R<sub>1</sub> = C<sub>10</sub>~C<sub>22</sub>の炭化水素 ]

本発明の実施に際し、N-アシルグルタミン酸 35  
無水物、N-アシルアスパラギン酸無水物より選  
ばれたN-アシル二塩基アミノ酸無水物にP-ト

ルエンスルホン酸の存在下にベンゾール、トルオ  
ール、キシロール等の溶媒中でメントールを添加  
する事によつて本発明物質が簡単に得られる。

反応溶媒によつても異なるが反応温度は一般に  
100℃前後で行われ、反応時間は2~3時間で

3

ある。

反応の量比はN-アシル二塩基アミノ酸無水物1モルに対してモノエステルの場合1モル、ジエステルの場合2モル、とすることによつて各々が収率よく得られる。又、モノエステルはメタノールに易溶、ジエステルはメタノールに難溶である事から各々を容易に分ける事が出来る。尚N-アシル二塩基酸無水物は一般的な合成法により容易に得られる。

以下に実施例を示す。

## 実施例 1

N-バルミチルアスパラギン酸モノメントールエステルの合成

N-バルミチルアスパラギン酸無水物18g (0.051モル) 及びメントール8g (0.05モル) をトルオール200mlに溶解し、P-トルエンスルホン酸0.05gを触媒として110～115℃で2時間還流する。反応終了後冷却し3% NaHCO<sub>3</sub>により中和、水洗の後トルオール層を乾燥し溶媒を溜去し粘稠性液体をメタノールに溶解してジ体を別除去する。メタノールを溜去すると淡黄色粘稠性液体のN-バルミチルアスパラギン酸モノメントールエステルが得られる。

収量21.5g 収率83.0%

元素分析値 C<sub>30</sub>H<sub>55</sub>O<sub>5</sub>N=509.3

理論値	分析値
炭素値 70.73	71.02
水素値 10.81	10.51
窒素値 2.75	2.68

赤外吸収スペクトル (NaCl Max)

3375 cm<sup>-1</sup>, 2925 cm<sup>-1</sup>, 2850 cm<sup>-1</sup>, 1738 cm<sup>-1</sup>, 1660 cm<sup>-1</sup>, 1520 cm<sup>-1</sup>, 1180 cm<sup>-1</sup>

薄層クロマトグラフィー

展開溶媒 (クロロホルム:メタノール=85:15)

発色剤 I<sub>2</sub>  
Rf 値 0.55

## 実施例 2

C<sub>40</sub>H<sub>73</sub>O<sub>5</sub>N=647.4

N-バルミチルアスパラギン酸ジメントールエステルの合成

N-バルミチルアスパラギン酸無水物18g (0.051モル) 及びメントール16g (0.102

4

モル) をトルオール250mlに溶解し、P-トルエンスルホン酸0.05gを触媒として110～115℃で2時間30分還流し、反応終了後冷却し3% NaHCO<sub>3</sub>によつて中和水洗、乾燥の後溶媒を溜去しメタノールを加え別して白色鱗片状結晶のN-バルミチルアスパラギン酸ジメントールエステルを得た。

収量23g 収率70.3%

融点93～94.5℃

## 10 元素分析値

	理論値	分析値
炭素値	74.19	73.08
水素値	11.28	11.11
窒素値	2.16	2.05

## 15 薄層クロマトグラフィー

展開溶媒 (クロロホルム:メタノール=85:15)

発色 I<sub>2</sub> 展開1時間  
Rf 値 0.55

## 20 実施例 3

C<sub>31</sub>O<sub>57</sub>O<sub>5</sub>N=523.3

N-バルミチルグルタミン酸モノメントールエステルの合成

N-バルミチルグルタミン酸無水物18.3g 及びメントール14.2gをベンゾール200mlに溶解し、P-トルエンスルホン酸0.05gを触媒として80℃前後で3時間還流した後不溶物(未反応物)を別し、ベンゾール層を中和、水洗、乾燥の後溶媒を溜去し粘稠性液体にメタノールを加え不溶物を別した後メタノールを溜去、淡黄色粘稠性液体のN-バルミチルグルタミン酸モノメントールエステルが得られる。

収量20.65g 収率79.1%

元素分析値

	理論値	分析値
炭素値	71.26	71.21
水素値	10.92	10.52
窒素値	2.68	2.53

薄層クロマトグラフィー

40 展開溶媒 (クロロホルム:メタノール=85:15)

発色 I<sub>2</sub> 展開1時間  
Rf 値 0.53

## 実施例 4

5

N-パルミチルグルタミン酸ジメントールエステル  
の合成

N-パルミチルグルタミン酸無水物 18.3 g 及び  
メントール 28.4 g をベンゾール 250 ml に溶  
解し、P-トルエンスルホン酸 0.05 g を触媒と  
して3時間30分還流の後未反応無水物を分別し  
た後中和、水洗、乾燥の後ベンゾールを溜去、メ  
タノールでモノエステルを分離後白色鱗片状結晶  
を得る。

収量 22.4 g 収率 68.0 %

融点 96 ~ 98.5 °C

元素分析値  $C_{41}H_{75}O_5N = 66.1.4$

	理論値	分析値
炭素値	74.43	73.72
水素値	11.35	10.85

6

窒素値 2.12 2.08

薄層クロマトグラフィー

展開溶媒 (クロロホルム : メタノール = 85 :  
15)

発色  $I_2$  展開 1 時間

Rf 値 0.78

⑦特許請求の範囲

- 1 N-高級脂肪族アシルグルタミン酸無水物、  
N-高級脂肪族アシルアスパラギン酸無水物より
- 10 選ばれたN-アシル二塩基アミノ酸無水物にメト  
ールを反応させてN-アシル二塩基アミノ酸モノ  
エステル又はN-アシル二塩基アミノ酸ジエステ  
ルを得ることを特徴とするメントールアミノ酸エ  
ステルの合成法。

15